

И. С. Медянкина, Л. А. Пасечник, И. Н. Пягай, Н. А. Сабирзянов,  
С. П. Яценко

## ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ МАСШТАБНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Глиноземными предприятиями накоплено большое количество отходов — красных шламов, переработка которых не внедрена до настоящего времени нигде в мире. В статье представлена технология извлечения скандия из красных шламов с получением продуктов разной степени чистоты. Оработка технологии на опытно-промышленном участке показала ее перспективность и экономическую эффективность. Масштабирование получения оксида скандия из шламов глиноземного производства открывает новый сырьевой ресурс редких металлов.

**Ключевые слова:** *красный шлам, скандий, технология, извлечение, концентрирование, разделение, радиоактивность, опытно-промышленный участок.*

Alumina plants have accumulated large amounts of waste — red mud, which recycling has not been implemented yet anywhere in the world. The aim of our investigation is to develop the technology of scandium extracting from the red mud with the obtaining of products of different purity. The adjustment of the technology in the industrial plot showed its prospectivity and economic efficiency. The scaled obtaining of scandium oxide from bauxite residue opens a new raw material resource of rare metals.

**Keywords:** *red mud, alumina, scandium, technology, extraction, concentration, separation, radioactivity, experimental-industrial plot.*

В условиях отсутствия в России собственной промышленной базы редких металлов, в частности скандия, актуальной является задача создания эффективных ресурсосберегающих технологий извлечения ценных компонентов при одновременной утилизации экологически опасных техногенных образований. Красные шламы — отходы глиноземного производства каждым заводом — «миллионником» выводятся в количествах до 1,5 млн. тонн в год в шламоотвалы, которые общепризнанно относятся к техногенным месторождениям. Эти отвалы занимают огромные площади, превращая близлежащие территории в зоны экологического бедствия, а их строительство и содержание обходится в миллиарды рублей.

Ежегодно в мире образуется практически 150 млн тонн шламов, с содержанием скандия до 120...150 г  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на 1 тонну шлама. Это количество в сотни раз больше содержания скандия в подземных водах выщелачивания урана — одного из первых промышленных источников скандия в СССР. Масштабные объемы получающихся в промышленности красных шламов с прогнозами увеличения мощностей

глиноземных предприятий позволяют отнести эти отходы к одним из богатых источников скандия.

В то же время глиноземные заводы являются источником тепловых газовых выбросов от печей спекания и кальцинации, содержащих до 12...18 %  $\text{CO}_2$ , а также  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ . Выбросы углекислого газа при кальцинации гидроксида алюминия и извести только на одном алюминиевом заводе производительностью 1 млн. тонн глинозема в год составляют не менее 600 тыс. тонн. Нейтрализация шламовой пульпы с высокой щелочностью, поглощение токсичных печных газовых выбросов с целью извлечения ценного редкого металла скандия — являются отличительными особенностями эффективной инновационной технологии получения соединений скандия из красных шламов, разрабатываемой в ИХТТ УрО РАН.

В химическом плане технология основана на способности скандия образовывать растворимые карбонатные комплексы, в то время как основные макрокомпоненты шлама — железо, алюминий, кальций, кремний — показывают свою инертность в условиях газовой карбонизации шламовой пульпы. Технологически барботаж отходящими газами глиноземного цеха легко осуществляется в емкостях совместимых с содощелочным оборудованием, что не выходит за рамки основного производства. В результате нейтрализации каустическая щелочь красного шлама и подшламовой воды переходит в карбонатную и гидрокарбонатную. Получаемый карбонатно-гидрокарбонатный скандийсодержащий раствор используется многократно для насыщения скандием из новых порций шлама до концентрации не менее 50 мг  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в 1  $\text{дм}^3$  раствора. При такой обработке образующихся отвальных шламов существенным является снижение токсичности щелочных шламовых полей за счет уменьшения значения  $\text{pH}$  с  $> 10,5$  до  $< 8,5$ . Аппаратурная и технологическая схема блока извлечения скандия из красных шламов является уникальной и запатентована авторским коллективом [1].

Наиболее широко рассматриваемые и разрабатываемые ранее методы с использованием минеральных кислот (серной, соляной, азотной) требуют кислотоустойчивого оборудования и предполагают частичное, а часто практически полное, вскрытие шлама, что следовательно, увеличивает расход кислот на растворение сопутствующих макроэлементов. Эти приемы позволяют получать сложные многокомпонентные растворы, содержащие миллиграммы скандия и десятки граммов в литре примесей [2, 3].

Сернокислотное вскрытие шлама, содержащего в макроэлементном составе, мас. %: 40...45  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 12...15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7...10  $\text{SiO}_2$ ; 8...12  $\text{CaO}$ ; 3...5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 4...6  $\text{TiO}_2$ ; 1...2  $\text{MgO}$ ; 1...2  $\text{P}_2\text{O}_5$ , с целью селективного извлечения скандия наталкивает на необходимость подбора условий, исключающих образование нерастворимых сульфатов — загипсовывания пульпы. Одновременное растворение соединений железа, алюминия и других элементов значительно увеличивает солевой фон, что не способствует селективному извлечению скандия или другого ценного компонента из состава шлама. Так, например, определенных удовлетворительных условий

селективного извлечения скандия при выборе кислот (серной, соляной, азотной, в том числе и отработанных травильных растворов) для вскрытия красных шламов Днепропетровского алюминиевого завода не было выявлено [4]. Лишь показано, что выбор кислоты играет существенную роль, а снижение солевого фона сопровождается значительным снижением степени извлечения скандия — не более 30 % в сернокислом 25 %-ом растворе по сравнению с максимально возможной — до 90 % в солянокислом растворе. При вскрытии шлама 75 %-ым раствором серной кислоты концентрация скандия в растворе достигает максимальной величины 30 мг/дм<sup>3</sup> с извлечением 71 %. Извлечение макрокомпонентов — железа, алюминия, титана составляет более 60 % каждого, и 0,01 % кремния. Использование 25 %-го раствора серной кислоты способствует снижению солевого фона с увеличением извлечения кремния до 55 %, но степень извлечения скандия уменьшается более чем в 2 раза. Таким образом, для повышения содержания скандия или другого целевого элемента в растворе вскрытия необходимо исходно брать более богатое сырье. При этом будет наблюдаться снижение соотношения концентраций интересующих и примесных компонентов.

Ранее сернокислотное вскрытие сырья было предложено нами после проведения предварительного обогащения. В результате физического обогащения из красного шлама был получен магнитный редкометалльный концентрат с содержанием оксида скандия до 350 г/т. Дополнительное использование классификации и химической активации увеличило содержание скандия до 400 г/т. Вскрытие такого концентрата также происходило частично, при этом в раствор переходили > 70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были выбраны условия исключения «загипсовывания» осадка при работе с разбавленной 74...100 г/дм<sup>3</sup> серной кислотой [5]. Но и в этом случае извлечение скандия составило около 50 % и иттрия — 75 %. Сульфатные растворы после удаления скандия упаривали до содержания солей 60...65 % с получением коагулянта с содержанием оксида алюминия (15,8 %) и оксида трехвалентного железа (0,7 %).

Дальнейшая переработка бедных скандийсодержащих растворов требует предварительного концентрирования с получением черного концентрата и далее богатого. Эти процессы осуществляются, как правило, сорбционными методами или жидкостной экстракцией из кислотных сред. К недостаткам кислотных методов вскрытия помимо агрессивного воздействия этих сред на оборудование и ухудшение экологии, можно отнести сложность совмещения с глиноземным производством кислотных технологических процессов.

При относительно невысокой степени извлечения скандия (около 20 %) карбонизационная обработка красного шлама является перспективной и уже отрабатывается ООО «Техногория» в опытно-промышленном масштабе на территории ОАО «БАЗ-СУАЛ». В промышленных аппаратах испытаны реактивная и газовая карбонизация пульпы с получением черного первого скандиевого концентрата с содержанием скандия до 5 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). Показано, что в результате карбонизации, адсорбированные на поверхности частиц шлама растворимые соединения

скандия, а также титана и циркония натрия могут быть разрушены такой обработкой. Эти металлы накапливаются в оборачиваемых растворах до приемлемых концентраций, что позволяет после предварительной очистки раствора получить концентрат с использованием операции нейтрализации. Основными примесными компонентами черного концентрата являются — железо, титан, цирконий, кремний, натрий, кальций. Количество примесей зависит от условий предварительной очистки карбонатного раствора, а также условий нейтрализации [6].

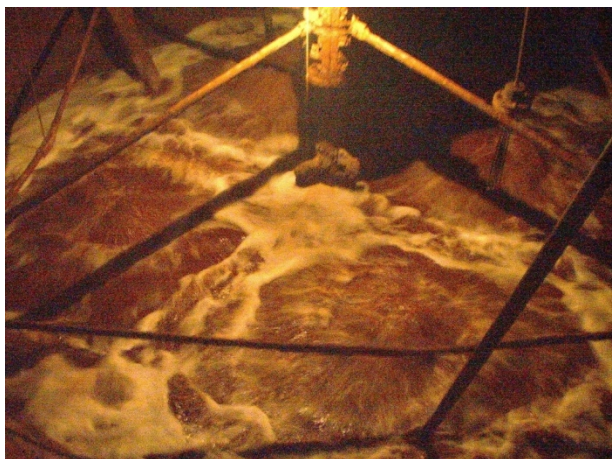


Рис. 1. Карбонизация шламовой пульпы в условиях ОПУ

Разработаны условия получения богатого концентрата скандия в сернокислых средах также с использованием гравиметрических приемов и ограниченного круга доступных реагентов. Содержание скандия в таком продукте в пересчете на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  достигает 30 % при суммарном количестве примесей металлов не более 10 %, остальное — анионы осадителя.

Первоначально внедряемая технология получения черного концентрата с использованием осадителя в укрупненных опытных условиях оказалась неприемлемой из-за повышенного выделения радионуклидов [7]. При использовании носителя-цинка показатель отношения  $\Sigma A_{\text{уд}}/A_{\text{табл}}$  превышает 1 и достигает величины 2,06, где  $\Sigma A_{\text{уд}} = U^{238-233} + \text{Ra}^{226} + \text{Ra}^{228} + \text{Th}^{228} + \text{Ra}^{224}$  — сумма удельной активности по радионуклидам черного концентрата скандия и  $A_{\text{табл}}$  — табличное значение по приложению П-4 НРБ-99. Такой продукт по нормам относится к твердым радиоактивным отходам. Внесение технологически значимых изменений в более укрупненных условиях отработки способа позволило избежать загрязнения концентрата ураном, торием и другими активными изотопами, что не было очевидно при малых лабораторных исследованиях.

Концентраты скандия, полученные в укрупненном масштабе, также прошли проверку на радиоактивность. Величина отношения  $\Sigma A_{\text{уд}}/A_{\text{табл}}$  концентратов, полученных с использованием разных осадителей при варьировании условий, не превышала 0,39, т. е. данные продукты не относятся к категории твердых радиоактив-

ных отходов. Кроме того, примесный состав полученных концентратов позволяет достичь чистоты прокаленного продукта 98...99 % по  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  уже в результате 2-3 последовательных операций осаждения. После прокалки этот богатый скандиевый продукт был опробован для получения легированного алюминиевого сплава с хорошим выходом скандия в металл и незначительным загрязнением по примесям.

Отработка лабораторных приемов в условиях опытного участка показала перспективность и хорошую экономическую эффективность разработанной технологии извлечения скандия с получением скандиевых концентратов разной степени чистоты (рис. 2). За счет использования таких классических, хорошо отработанных методов, как гидролиз, высаливание, осаждение и прокалка, резко упрощается селективное выделение скандия и получение скандиевого концентрата даже в виде оксида марки ОС-99.



Рис. 2. Опытные партии концентратов скандия

На основании опытных испытаний получения скандиевого концентрата из красных шламов глиноземного производства ветви Байера ОАО «БАЗ-СУАЛ» выполнено ТЭО при годовом объеме производства — 5000 кг 99 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Себестоимость 1 кг оксида скандия без учета используемых отходов не превысит 300...400 \$, что значительно ниже существующих цен на рынке металлов.

Внедрение в промышленном масштабе разработанной инновационной технологии позволит в стратегическом плане вывести Свердловскую область, имеющую два глиноземных завода, на существенно более высокий экономический уровень. Поскольку показывает возможность организации производства редких металлов, сплавов и изделий, которые уже используются в самых высокотехнологичных областях металлургии, электроники, электротехники. Небольшие добавки скандия позволяют получить алюминиевые сплавы с высокими эксплуатационными характеристиками. По соотношению прочности к плотности они превосходят не менее чем в полтора раза все известные высокопрочные, в том числе и титановые сплавы. Скандий является незаменимым компонентом радиационно-стойких железоникелевых сплавов для атомного реакторостроения. Скандий используется для создания лазерных кристаллов, сверхпроводников, магнитных материалов для элементов постоянной памяти ЭВМ и др.

Однако крупномасштабное использование скандия сдерживается высокой ценой этого металла, что обусловлено незначительными масштабами мирового производства и сложной существующей технологией. Курс на модернизацию и ин-

новации, несомненно, даст конкурентное преимущество Уральскому региону перед другими субъектами — открывается новый неиспользуемый сырьевой ресурс редких металлов в России; кроме того, вовлекаются в переработку крупномасштабные техногенные отходы цветной металлургии.

### Литература

1. Пат. 2483131 РФ, С1 С22В59/00, С22В3/04, С22В3/20, С01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Пягай И. Н., Яценко С. П., Пасечник Л. А., заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН, — № 2011153456/02; заявл. 26.12.2011; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15.
2. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2006. 512 с.
3. Кориунов Б. Г., Резник А. М., Семенов С. А. Скандий. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
4. Николаев И. В., Захарова В. И., Хайруллина Р. Т. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 19–26.
5. Пат. 2140998 РФ, С1 С22В7/00, С22В59/00. Способ переработки красного шлама / Линников О. Д., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН, — № 98122283/02; заявл. 07.12.1998; опубл. 10.11.1999, Бюл. № 21.
6. Пасечник Л. А., Пягай И. Н., Скачков В. М., Яценко С. П. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания // Экология и промышленность России. 2013. Июнь. С. 36–38.
7. Пат. 2247788 РФ, С1 С22В59/00, С22В3/04, С22В3/20, С01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А., Рубинштейн Г. М., Диев В. Н., Скрыбнева Л. М., заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН, — № 2003119050/02; заявл. 24.06.2003; опубл. 10.03.2005.